



Docket No.: 12810-00036-US  
(PATENT)

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Patent Application of:  
Rolf Pinkos et al.

Application No.: 10/527,583

Confirmation No.: 7595

Filed: March 14, 2005

Art Unit: 1712

For: PREPARATION OF MONO- AND DIESTERS  
OF POLYTETRAHYDROFURAN AND OF  
TETRAHYDROFURAN COPOLYMERS

Examiner: A. Toscano

**CLAIM FOR PRIORITY AND SUBMISSION OF DOCUMENTS**

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Dear Sir:

Applicants hereby claim priority under 35 U.S.C. 119 based on the following prior foreign application filed in the following foreign country on the date indicated:

Country	Application No.	Date
Germany	102 42 286.9	September 12, 2002

In support of this claim, a certified copy of the said original foreign application is filed herewith as is a certified English translation.

Applicant believes no fee is due with this response. However, if a fee is due, please charge our Deposit Account No. 22-0185, under Order No. 12810-00036-US from which the undersigned is authorized to draw.

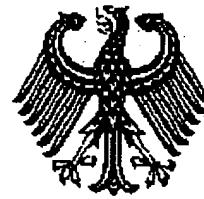
Dated: January 25, 2007

Respectfully submitted,

By   
Matthew J. Mason

Registration No.: 44,904  
CONNOLLY BOVE LODGE & HUTZ LLP  
1990 M Street, N.W., Suite 800  
Washington, DC 20036-3425  
(202) 331-7111  
(202) 293-6229 (Fax)  
Attorney for Applicant

# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



**Prioritätsbescheinigung  
DE 102 42 286.9  
über die Einreichung einer Patentanmeldung**

**Aktenzeichen:** 102 42 286.9

**Anmeldetag:** 12. September 2002

**Anmelder/Inhaber:** BASF Aktiengesellschaft, 67063 Ludwigshafen/DE

**Bezeichnung:** Verfahren zur Herstellung von Mono- und Diestern des Polytetrahydrofuran und der Tetrahydrofuran-Copolymere

**IPC:** C 08 G 65/20, C 08 G 65/10

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe  
der Teile der am 12. September 2002 eingereichten Unterlagen dieser  
Patentanmeldung unabhängig von gegebenenfalls durch das Kopier-  
verfahren bedingten Farbabweichungen.**

München, den 3. Januar 2007  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
**Der Präsident**  
Im Auftrag

**CERTIFIED COPY OF  
PRIORITY DOCUMENT**

*Letang*

Verfahren zur Herstellung von Mono- und Diestern des Polytetrahydrofuran-Copolymere

## 5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Mono- und Diestern des Polytetrahydrofuran oder der Tetrahydrofuran-Copolymere, das sich durch die Verwendung eines Gemischs 10 aus Polymer, Tetrahydrofuran, Comonomer und Carbonsäure und/oder Carbonsäureanhydrid zum Anfahren des Polymerisationsreaktors auszeichnet.

Polytetrahydrofuran (im folgenden "PTHF"), auch Polyoxybutylen-15 glykol genannt, ist in der Kunststoff- und Kunstfaserindustrie ein vielseitiges Zwischenprodukt und wird unter anderem als Diolkomponente zur Herstellung von Polyurethan-, Polyester- und Polyamid-Elastomeren verwendet. Daneben ist es -wie auch manche seiner Derivate- in vielen Anwendungsfällen ein wertvoller Hilfsstoff, z.B. als Dispergiermittel oder beim Entfärben ("Deinken") 20 von Altpapier.

PTHF wird technisch üblicherweise durch Polymerisation von Tetrahydrofuran (im folgenden "THF") an geeigneten Katalysatoren in 25 Gegenwart von Reagenzien hergestellt, deren Zugabe die Steuerung der Kettenlänge der Polymerketten und so die Einstellung des mittleren Molekulargewichts ermöglicht (Kettenabbruchreagenzien oder "Telogene"). Die Steuerung erfolgt dabei durch Wahl von Art und Menge des Telogens. Durch Wahl geeigneter Telogene können zu- 30 sätzlich funktionelle Gruppen an einem Ende oder beiden Enden der Polymerkette eingeführt werden.

So können z.B. durch Verwendung von Carbonsäuren oder Carbonsäureanhydriden als Telogene die Mono- oder Diester von PTHF hergestellt werden. Erst durch anschließende Verseifung oder Umesterung entsteht PTHF selbst. Daher wird diese Herstellung als zweistufiges PTHF-Verfahren bezeichnet.

Andere Telogene wirken nicht nur als Kettenabbruchreagenzien, 40 sondern werden auch in die wachsende Polymerisatkette von PTHF eingebaut. Sie haben nicht nur die Funktion eines Telogens, sondern sind gleichzeitig ein Comonomer und können daher mit gleicher Berechtigung sowohl als Telogene wie auch als Comonomere bezeichnet werden. Beispiele für solche Comonomere sind Telogene 45 mit zwei Hydroxygruppen, wie die Diole (Dialkohole). Dies können beispielsweise Ethylenglykol, Propylenglykol, Butylenglykol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 2-Butin-1,4-diol, 1,6-Hexandiol

oder niedermolekulares PTHF sein. Weiterhin sind als Comonomere cyclische Ether, wie 1,2-Alkylenoxide, z.B. Ethylenoxid oder Propylenoxid, 2-Methyltetrahydrofuran oder 3-Methyltetrahydrofuran geeignet. Die Verwendung solcher Comonomere führt mit Ausnahme 5 von Wasser, 1,4-Butandiol und niedermolekularem PTHF zur Herstellung von Tetrahydrofuran-Copolymeren - im folgenden THF-Copolymere genannt- und ermöglicht es auf diese Weise, PTHF chemisch zu modifizieren.

- 10 Großtechnisch werden überwiegend die oben erwähnten zweistufigen Verfahren durchgeführt, bei denen THF z.B. in Gegenwart von Fluorsulfonsäure zunächst zu Polytetrahydrofuran-Estern polymerisiert und anschließend zu PTHF hydrolysiert wird. Üblicherweise werden bei dieser Form der THF-Polymerisation höhere THF-Umsätze 15 als bei einstufigen Verfahren erzielt. Vorteilhaft ist vor allem die THF-Polymerisation in Gegenwart von Carbonsäureanhydriden oder Carbonsäureanhydrid/Carbonsäure-Gemischen, wie z.B. Acetanhydrid oder Acetanhydrid/Essigsäure-Gemische in Gegenwart saurer Katalysatoren zu PTHF-Acetaten und die anschließende Umesterung 20 der PTHF-Acetate z.B. mit Methanol zu PTHF und Methylacetat.

Die in der Anmeldung bevorzugte Herstellung von PTHF-Estern durch THF-Polymerisation in Gegenwart von Carbonsäureanhydriden und/ oder Carbonsäureanhydrid/Carbonsäure-Gemischen bzw. die Herstellung 25 von THF-Copolymeren durch THF-Polymerisation in Gegenwart von Carbonsäureanhydriden und/oder Carbonsäureanhydrid/Carbonsäure-Gemischen und cyclischen Ethern als Comonomeren an festen sauren Katalysatoren ist an sich dementsprechend bekannt.

- 30 In der DE-A 44 33 606 wird unter anderem die Herstellung von PTHF und PTHF-Diestern durch Polymerisation von THF an einem heterogenen Katalysator in Gegenwart einer C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Monocarbonsäure oder eines Carbonsäureanhydrids aus C<sub>2</sub>- bis C<sub>20</sub>-Monocarbonsäure an einem wolfram- und molybdähaltigen Trägerkatalysator beschrieben. Nach dem Befüllen des Polymerisationsreaktors mit Katalysator 35 werden THF und das betreffende Telogen zugefügt und umgesetzt bis der gewünschte Umsatz des THF erreicht ist.

Die DE-A 12 26 560 beschreibt, dass zur Herstellung der PTHF-Diester 40 THF, Essigsäureanhydrid und Montmorillonit als Katalysator in einem Polymerisationskessel gemischt und sodann die Polymerisation angefahren wird.

Die genannten Verfahren zeigen, dass in der Regel die Polymerisationsreaktion mit einem Gemisch aus THF und Telogen angefahren 45 werden. Unter Anfahren wird dabei in der vorliegenden Anmeldung die Inbetriebnahme des Polymerisationsreaktors und damit der

Start der Polymerisation gemeint. Dabei kann es sich bei der Inbetriebnahme um die erstmalige eines Reaktors, aber auch um ein Wiederinbetriebnehmen beispielsweise nach einem Anlagenstillstand zum Zweck der Wartung handeln. Bei einem kontinuierlich betriebenen Reaktor ist der Anfahrvorgang abgeschlossen, wenn der im Prozess übliche Flüssigkeitsfüllstand des Reaktors erreicht ist, und wenn sich ohne Zulauf von Ausgangsstoffen Temperatur, Druck und Zusammensetzung des Reaktorinhaltens nicht mehr nennenswert als Funktion der Zeit ändern.

10

Für grosstechnische Anlagen ist das Anfahren mit THF und Telogen ein hohes Sicherheitsrisiko. Die Reaktionsenthalpie pro Mol umgesetztes THF beträgt ca - 20kJ. Bei einem THF-Umsatz von 40 % ergibt sich eine adiabate Wärmetönung von etwa 60 K. Die freiwerdende Wärmeenergie kann nur mit hohem technischen Aufwand sicher abgeführt werden.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, ein neues Verfahren zur Herstellung von Mono- oder Diestern des Poly-  
20 tetrahydrofurans oder der THF-Copolymere in Gegenwart saurer Katalysatoren zur Verfügung zu stellen, bei dem der Polymerisationsreaktor sicher angefahren werden kann..

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein Verfahren zur Her-  
25 stellung von Mono- oder Diestern des Polytetrahydrofurans oder der Tetrahydrofuran-Copolymere durch Polymerisation von Tetrahydrofuran in Gegenwart mindestens eines Telogens und/oder Comonomers an einem sauren Katalysator gelöst, bei dem das Anfahren des Polymerisationsreaktors mit einem Gemisch aus Polytetrahydrofuran, den Mono- oder Diestern des Polytetrahydrofurans und/oder den Tetrahydrofuran-Copolymeren, Tetrahydrofuran, gegebenenfalls Comonomer und mindestens einer Carbonsäure und/oder eine Carbonsäureanhydrids erfolgt.

35 Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass gegenüber der vorbeschriebenen Anfahrweise mit Tetrahydrofuran und Essigsäure und/oder Essigsäureanhydrid eine Steigerung des THF-Umsatzes von bis zu 5,5 % und eine Steigerung des Essigsäureanhydridumsatzes um bis zu 2,0 % durch das erfindungsgemäße Verfahren erreicht werden konnte.

Erfindungsgemäß wird zum Anfahren des Polymerisationsreaktors ein Gemisch verwendet, dass neben Tetrahydrofuran, Carbonsäure und/oder Carbonsäureanhydrid, bei Herstellung der Copolymeren Comonomer, schon Polymer enthält. Dieses Polymer ist bevorzugt der mit dem erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren herzustellende Mono- oder Diester des PTHF's oder des THF-Copolymers, also das als

Produkt der Polymerisation gewünschte Polymer. Es ist jedoch auch möglich, Polytetrahydrofuran einzusetzen.

Die für das erfindungsgemäße Verfahren zum Anfahren des Reaktors 5 eingesetzten Polymere PTHF oder die Mono- oder Diester des PTHF oder des THF-Copolymers sollten ein mittleres Molekulargewicht  $M_n$  von 650 bis 4000 aufweisen.

Unter der Bezeichnung "mittleres Molekulargewicht" oder "mittlere 10 Molmasse" wird in dieser Anmeldung das Zahlenmittel  $M_n$  des Molekulargewichts der Polymere verstanden, dessen Bestimmung durch naschemische OH-Zahlbestimmung erfolgt.

Unter der Hydroxylzahl wird diejenige Menge an Kaliumhydroxid in 15 mg verstanden, die der bei der Acetylierung von 1 g Substanz gebundenen Menge Essigsäure äquivalent ist. Die Hydroxylzahl wird bestimmt durch die Veresterung der vorhandenen Hydroxylgruppen mit einem Überschuß an Essigsäureanhydrid. Nach der Umsetzung wird das überschüssige Essigsäureanhydrid mit Wasser hydrolysiert 20 und als Essigsäure mit Natronlauge zurücktitriert.

Die Konzentration des zum Anfahren verwendeten Polymers (PTHF, Mono- oder Diester des PTHF's oder des THF-Copolymers) im zum Anfahren verwendeten Gemisch beträgt 20 bis 80 Gew.-%, bezogen auf 25 die Gesamtmenge des Gemischs aus zum Anfahren verwendeten Polymer, Telogen und/oder Comonomer und THF, bevorzugt 30 bis 65 Gew.-%.

Das zum Anfahren des Polymerisationsreaktors verwendete Gemisch 30 weist einen Gehalt von 7 bis 80 Gew.-% Tetrahydrofuran oder bei Herstellung der THF-Copolymere 7 bis 80 Gew.-% der Gesamtmenge aus Tetrahydrofuran und Comonomer, bezogen auf die Gesamtmenge des zum Anfahren verwendeten Gemischs aus Polymer, Telogen, THF und Comonomer, bevorzugt 29 bis 69 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge aus dem zum Anfahren verwendeten Gemischs, auf.

Da das Telogen zum Kettenabbruch führt, lässt sich über die eingesetzte Telogenmenge das Molekulargewicht des herzustellenden Polymers steuern.

40 Als Telogene eignen sich bei der Herstellung von Mono- und Diestern des PTHF's oder der THF-Copolymere Carbonsäureanhydride und/oder Carbonsäuren.

45 Vorzugsweise werden organische Carbonsäuren oder deren Anhydride verwendet. Unter diesen sind aliphatische und aromatische Poly- und/oder Monocarbonsäuren, die 2 bis 12, bevorzugt 2 bis 8 Koh-

lenstoffatome enthalten, bevorzugte Beispiele für aliphatische Carbonsäuren sind Essigsäure, Acrylsäure, Milchsäure, Propionsäure, Valeriansäure, Capronsäure, Caprylsäure und Pelargonsäure, von denen Essigsäure bevorzugt ist. Beispiele für aromatische

5 Carbonsäuren sind Phthalsäure- und Naphthalincarbonsäure. Beispiele für Anhydride von aliphatischen Polycarbonsäuren sind Acrylsäure-, Bernsteinsäure- und Maleinsäureanhydrid. Insbesondere ist Essigsäureanhydrid bevorzugt.

10 Für das erfindungsgemäße Verfahren wird das als Telogen eingesetzte Carbonsäureanhydrid bezogen auf die Gesamtmenge aus dem zum Anfahren verwendete Gemisch aus Polymer, THF und gegebenenfalls Comonomer und Telogen in einer Menge von 0,5 bis 10 Gew.-%, bevorzugt von 0,5 bis 5 Gew.-% eingesetzt. Dabei wird das Telogen 15 gegebenenfalls zusammen mit dem Comonomer zweckmäßig in THF gelöst der Polymerisation zugeführt.

Wird zusätzlich zum Carbonsäureanhydrid eine Carbonsäure als Telogen eingesetzt, so beträgt deren Konzentration bezogen auf die

20 Gesamtmenge aus dem zum Anfahren verwendeten Polymers, THF, Comonomer und Telogen bis zu 3 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 1 Gew.-%.

Je nach Telogengehalt der Polymerisationsmischung lassen sich mit dem erfindungsgemäßen Verfahren Mono- und Diester des PTHF und 25 der THF-Copolymere mit mittleren Molekulargewichten von 250 bis 10000 Dalton gezielt herstellen, vorzugsweise werden mit dem erfindungsgemäßen Verfahren die betreffenden PTHF-Ester bzw. Ester der THF-Copolymere mit mittleren Molekulargewichten von 500 bis 5000 Dalton, besonders bevorzugt 650 bis 4000 Dalton hergestellt.

30 Die Mono- und Diester der THF-Copolymere lassen sich herstellen durch die zusätzliche Verwendung von cyclischen Ethern als Comonomere, die sich ringöffnend polymerisieren lassen, bevorzugt drei-, vier- und fünfgliedrige Ringe, wie 1,2-Alkylenoxide, z.B. 35 Ethylenoxid oder Propylenoxid, Oxetan, substituierte Oxetane, wie 3,3-Dimethyloxetan, die THF-Derivate 2-Methyltetrahydrofuran oder 3-Methyltetrahydrofuran, wobei 2-Methyltetrahydrofuran oder 3-Methyltetrahydrofuran besonders bevorzugt sind.

40 Gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren kann das Anfahren des Polymerisationsreaktors mit einem lösungsmittelhaltigen oder lösungsmittelfreien Gemisch aus PTHF, Mono- oder Diester des PTHF's oder das THF-Copolymere, THF, Comonomer sowie Carbonsäure und/oder Carbonsäureanhydrid erfolgen. Das Lösungsmittel muß unter den Re-45 aktionsbedingungen inert sein. Derartige Lösungsmittel können beispielsweise sein: lineare oder verzweigte C<sub>5</sub>- bis C<sub>12</sub>-Alkane wie zum Beispiel n-Hexan, n-Heptan, n-Octan, Cyclohexan, haloge-

nierte Kohlenwasserstoffe wie zum Beispiel Dichlormethan oder aromatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol, Xylol, Ethylbenzol.

Bevorzugt wird das erfindungsgemäße Verfahren lösungsmittelfrei 5 durchgeführt.

Die Auswahl des für die Polymerisation verwendeten sauren Katalysators ist an sich nicht kritisch für das erfindungsgemäße Verfahren. Das erfindungsgemäße Verfahren kann mit allen zur Polymerisation von THF geeigneten sauren, bevorzugt heterogenen Katalysatoren betrieben werden. Darunter seien beispielsweise genannt 10 Katalysatoren auf Basis von Bleicherden wie sie beispielsweise in DE-A 1 226 560 beschrieben sind, genannt. Bleicherden, insbesondere auch aktivierte Montmorillonit, können als Formkörper im 15 Festbett oder in Suspension verwendet werden.

Weiterhin sind Katalysatoren auf Basis gemischter Metalloxide für die Polymerisation von THF bekannt. So beschreibt die 20 JP-A 04-306 228 die Polymerisation von THF in Gegenwart eines Carbonsäureanhydrids an einem gemischten Metalloid bestehend aus Metalloxiden der Formel  $M_xO_y$  mit ganzzahligen x und y im Bereich 1-3. Genannt werden als Beispiele  $Al_2O_3$ - $SiO_2$ ,  $SiO_2$ - $TiO_2$ ,  $SiO_2$ - $ZrO_2$  und  $TiO_2$ - $ZrO_2$ .

25 Die US 5,208,385 offenbart Katalysatoren auf Basis amorpher Silicium/Aluminium-Mischoxide. Auch Mischoxide auf Basis  $SnO_2$ / $SiO_2$ ,  $Ga_2O_3$ / $SiO_2$ ,  $Fe_2O_3$ / $SiO_2$ ,  $In_2O_3$ / $SiO_2$ ,  $Ta_2O_5$ / $SiO_2$  und  $HfO_2$ / $SiO_2$  sind bekannt. Die vorgenannten Katalysatoren werden bevorzugt durch 30 Copräzipitation/Sol-Gel-Methoden hergestellt. Trägerkatalysatoren sind in der DE-A 44 33 606 offenbart, wobei Wolfram- oder Molybdänoxide auf z.B.  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $HfO_2$ ,  $Y_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ ,  $SnO_2$ ,  $SiO_2$  oder  $ZnO$  aufgebracht werden. Weiterhin werden  $ZrO_2$ / $SiO_2$ -Katalysatoren empfohlen, bei denen der Träger eine Alkalimetall-Konzentration < 5000 ppm aufweist.

35 Katalysatoren auf Basis saurer Ionentauscher sind in US 4,120,903 für Polymerisation von THF, insbesondere alpha-Fluorsulfonsäure enthaltende Polymere (beispielsweise Nafion®), in Gegenwart von Essigsäureanhydrid beschrieben. Weiterhin sind Katalysatoren, die 40 ein Metall und Perfluoralkylsulfonsäure-Anionen enthalten für die THF-Polymerisation geeignet.

Daneben sind als Polymerisationskatalysatoren noch weitere gegebenenfalls aktivierte Tonminerale bekannt, offenbart beispielsweise in der WO 94/05719, WO 96/23833, WO 98/51729, WO 99/12992 und DE-A 195 134 93. Auch Zeolithe sind als Katalysatoren geeignet und werden beispielsweise in DE-A 43 16 138 beschrieben.

Schließlich sind noch sulfatisierte Zirkonoxide, sulfatisierte Aluminiumoxide, geträgerete Heteropolysäuren und geträgeretes Ammoniumbifluorid ( $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$  oder Antimonpentafluorid) als geeignete Polymerisationskatalysatoren bekannt. Bevorzugt wird das erfundensgemäße Verfahren mit aktivierten Bleicherden durchgeführt.

Als Vorbehandlung des Katalysators kommt beispielsweise das Trocknen mit auf 80 bis 200°C, bevorzugt auf 100 bis 150°C erwärmten Gasen, wie z.B. Luft oder Stickstoff, in Frage.

10

Erfundungsgemäß wurde erkannt, dass auf das Vorbehandeln der Katalysatoren jedoch verzichtet werden kann, wenn der Anteil von Essigsäureanhydrid im Gemisch das zum Anfahren verwendet wird, vergrößert wird. Als Anhaltspunkt kann der Wassergehalt des Katalysators herangezogen werden. Bei der Abschätzung sollte davon ausgegangen werden, dass ein mol physikalisch gebundenes Wasser auf dem Katalysator (Trocknungsverlust bei 150°C) einen Mehrbedarf von 1 bis 1,5 mol Essigsäureanhydrid bedeutet.

20 Für grosstechnisch Festbettreaktoren mit ihrem großen hold-up an Katalysator bedeutet der Verzicht auf die Trocknung des Katalysators einen enormen Zeitvorteil falls ein Katalysatorwechsel durchgeführt wird. Dadurch wird die Verfügbarkeit der Anlagen vergrößert und damit die Produktionskosten gesenkt. Bei Prozessen 25 bei denen mit suspendierten Katalysatoren gearbeitet wird, wie z.B. bei Rühr- oder Fließbettreaktoren, entfällt die aufwendige Vorbehandlung des Katalysators in einer separaten Anlage sowie die Lagerung unter trockenen Inertgasen.

30 Die Polymerisation wird im allgemeinen bei Temperaturen von 0 bis 80°C, vorzugsweise von 25°C bis zur Siedetemperatur des THF, durchgeführt. Der angewandte Druck ist in der Regel für das Ergebnis der Polymerisation nicht kritisch, weshalb im allgemeinen bei Atmosphärendruck oder unter dem Eigendruck des Polymerisationssystems gearbeitet wird. Ausnahmen hiervon bilden Copolymerisationen von THF mit den leichtflüchtigen 1,2-Alkylenoxiden, die vorteilhafterweise unter Druck ausgeführt werden. Üblicherweise beträgt der Druck 0,1 bis 20 bar, bevorzugt 0,5 bis 2 bar.

40 Zur Vermeidung der Bildung von Etherperoxiden wird die Polymerisation vorteilhaft unter einer Inertgasatmosphäre vollzogen. Als Inertgase können z. B. Stickstoff, Kohlendioxid oder die Edelgase dienen, bevorzugt wird Stickstoff verwendet.

45 Bei der kontinuierlichen Betriebsweise kann die Umsetzung in herkömmlichen, für kontinuierliche Verfahren geeigneten Reaktoren oder Reaktoranordnungen in Suspensions- oder Festbettfahrweise

ausgeführt werden, bei Suspensionsfahrweise beispielsweise in Schlaufenreaktoren, Rührreaktoren oder Fließbettreaktoren und bei Festbettfahrweise in Rohrreaktoren mit oder ohne Produktrückführung, wobei die Festbettfahrweise bevorzugt ist.

5

Bei Festbettfahrweise wird der erfindungsgemäß verwendete Katalysator vor dem Befüllen des Reaktors mit dem zum Anfahren verwendeten Gemisch in den Reaktor verbracht. Es ist jedoch auch möglich zunächst das zum Anfahren verwendete Gemisch oder ein Lösungsmittel vorzulegen und den Katalysator in fester oder suspenderter Form zuzugeben.

In der bevorzugten Festbettfahrweise kann der Polymerisationsreaktor in Sumpffahrweise, d.h. das Reaktionsgemisch wird von unten nach oben geführt, oder in Rieselfahrweise, d.h. das Reaktionsgemisch wird von oben nach unten durch den Reaktor geführt, betrieben werden. Das Eduktgemisch (Feed) aus THF und Telogen und/oder Comonomer wird dem Polymerisationsreaktor kontinuierlich zugeführt, wobei die Katalysatorbelastung 0,01 bis 2,0 kg THF/(1 Katalysator\*h), bevorzugt 0,02 bis 1,0 kg THF/(1 Katalysator\*h) und besonders bevorzugt 0,04 bis 0,5 kg THF/(1 Katalysator\*h) beträgt.

Weiterhin kann der Polymerisationsreaktor im geraden Durchgang, d.h. ohne Produktrückführung, oder im Umlauf, d.h. ein Teil des den Reaktor verlassenden Polymerisationsgemischs wird im Kreislauf geführt, betrieben werden. Bei der Umlauffahrweise beträgt das Verhältnis von Umlauf zu Zulauf kleiner oder gleich 100 : 1, bevorzugt kleiner 80 : 1 und besonders bevorzugt kleiner 60 : 1.

30

Nach Abschluss des Anfahrvorganges, d.h. wenn Temperatur, Druck und Zusammensetzung des Reaktorinhaltes sich nicht mehr nennenswert als Funktion der Zeit ändern, liegt die Konzentration des als Telogen eingesetzten Carbonsäureanhydrids in dem dem Polymerisationsreaktor zugeführten Eduktgemisch (Feed) zwischen 0,03 bis 30 mol-%, bevorzugt bei 0,05 bis 20 mol-%, besonders bevorzugt bei 0,1 bis 10 mol-%, bezogen auf das eingesetzte THF.

Wird zusätzlich eine Carbonsäure verwendet, so beträgt das Molverhältnis im Feed der laufenden Polymerisation üblicherweise 1 : 20 bis 1 : 20000, bezogen auf eingesetztes Carbonsäureanhydrid.

Werden zusätzlich Comonomere verwendet, so beträgt das Molverhältnis im Feed der laufenden Polymerisation üblicherweise 0,1 bis 50, bevorzugt 0,5 bis 40, besonders bevorzugt 1 bis 30 mol-%, bezogen auf eingesetztes THF.

5

Wurde die Polymerisation in Suspensionsfahrweise durchgeführt, ist es zur Aufarbeitung des Polymerisationsaustrags erforderlich, den überwiegenden Teil des Polymerisationskatalysators beispielsweise durch Filtration, Dekantieren oder Zentrifugieren vom Polymerisationsgemisch abzutrennen und den erhaltenen Polymerisationsaustrag der weiteren Aufarbeitung zuzuführen. In der bevorzugten Festbettfahrweise wird der Polymerisationsaustrag direkt weiter aufgearbeitet.

15 Die Aufarbeitung der besonders bevorzugten PTHF-Acetate bzw. THF-Copolymer-Acetate kann nach an sich bekannten Methoden erfolgen. Beispielsweise wird nach destillativer Abtrennung von nicht umgesetztem THF und gegebenenfalls Essigsäureanhydrid, Essigsäure und Comonomer das erhaltene PTHF-Acetat bzw. THF-Copolymer-Acetat basisenkatalysiert mit Methanol zu PTHF bzw. THF-Copolymer und Methylacetat umgeestert.

Gewünschtenfalls kann anschließend niedermolekulares PTHF und/ oder Tetrahydrofurancopolymer eines mittleren Molekulargewichts 25 von 200 bis 700 Dalton destillativ abgetrennt werden. Als Destillationsrückstand verbleibt PTHF bzw. THF-Copolymer mit mittleren Molekulargewichten von 650 bis 10.000 Dalton.

Die Katalysatoren können nach Einsatz in einem diskontinuierlich 30 oder kontinuierlich betriebenen PTHF-Verfahren regeneriert werden, beispielsweise durch Temperaturbehandlung, wie in der EP-A-0 535 515 beschrieben, und/oder durch Waschen des Katalysators mit wässrigen und/oder organischen Lösungsmitteln.

35 Die erhaltenen Mono- und Diacetate des PTHF's und der THF-Copolymeren lassen sich nach an sich bekannten, beispielsweise in US 4,460,796 beschriebenen Verfahren in Polytetrahydrofuran überführen.

#### 40 Beispiele

Im folgenden wird die Erfindung anhand von Beispielen näher erläutert.

#### 45 Katalysator A

## 10

350 g eines säureaktivierten Bentoniten (Bleicherde K10, Fa. Südchemie) wurde in einem Laborkneter mit 260 ml Wasser für 26 min intensiv verknetet, anschließend zu Strängen mit einem Durchmesser von 2,5 mm und einer mittleren Länge von 10 mm extrudiert, 5 getrocknet und bei 350°C kalciniert. Die Porenradienverteilung (Hg-Porosimetrie) dieses Katalysators ist bimodal mit Maxima im Bereich von 60 Å und 1000 Å Porenradius, die Porosität im Bereich der Porenradien von 200A - 3000A liegt bei 0,15 cm<sup>3</sup>/g.

## 10 Beispiel 1

In einem Reaktor mit einem Volumen von 400 ml wurden 170 g des sauren Katalysators A (analog dem Katalysator 1 aus Beispiel B der DE 101 30 782) 24 h bei 150°C getrocknet. Nach dem Abkühlen 15 auf 34°C wurde eine Mischung bestehend aus 60 Gew.-% Polytetrahydrofuran diacetat der mittleren Molmasse 1950 Dalton, 37 Gew.-% THF und 3 % Essigsäureanhydrid von unten in den Reaktor eingefüllt. Nach 5 Minuten war das Katalysatorbett vollständig benetzt; die Temperatur im Katalysatorbett stieg während des Be- 20 füllvorgangs von 34°C auf 42°C an. Mit einer Umlaufpumpe wurde ein Flüssigkeitsumlauf über das Katalysatorbett von 1 l/h eingesetzt. Nach dem Stabilisieren der Reaktionstemperatur auf 40°C wurde ein Gemisch von 96,9 Gew.-% THF und 3,1 Gew.-% Essigsäureanhydrid mit einem Massenstrom von 11,5 g/h dem umgewälzten 25 Flüssigkeitsstrom beigemischt. Die Analyse des Rektoraustrags nach einem Betrieb von 13 Tagen ergab einen Polymeranteil von 57,7 % mit der mittleren Molmasse von 2002 Dalton und einer Polydispersität von 2,4. Der Umsatz von Essigsäureanhydrid betrug 95 %.  
30

## Beispiel 2

Das Anfahren des Polymerisationsreaktors wurde analog Beispiel 1, jedoch mit einer Mischung von 61,5 Gew.-% Polytetrahydrofuran diacetat der mittleren Molmasse 2022 Dalton, 37,5 Gew.-% Tetrahydrofuran und 1 Gew.-% Essigsäureanhydrid durchgeführt. Während des Befüllens stieg die Temperatur von 34°C auf 42°C an. Die Anordnung wurde dann wie in Beispiel 1 kontinuierlich betrieben. Nach 13 Tagen betrug der Polymeranteil im Rektoraustrag 57,7 % (mittlere 40 Molmasse 2025 Dalton) und der Umsatz an Essigsäureanhydrid 94,7 %.

## Beispiel 3

45 In der in Beispiel 1 beschriebenen Apparatur wurde der Katalysator nach dem Einfüllen nicht getrocknet. In einem separaten Versuch wurde festgestellt, dass der eingesetzte Katalysator noch

**11**

1,5 % Wasser ermittelt als Trocknungsverlust bei 150°C enthielt. Das Katalysatorfestbett wurde mit einer Mischung von 59,5 Gew.-% Polytetrahydrofuran undiacetat der mittleren Molmasse 1784 Dalton, 36,5 Gew.-% Tetrahydrofuran und 4 Gew.-% Essigsäureanhydrid ange-  
5 fahren. Während des Befüllens stieg die Temperatur von 35°C auf 40°C an. Die Anordnung wurde dann wie in Beispiel 1 kontinuierlich betrieben. Nach 15 Tagen betrug der Polymeranteil im Reaktoraus-  
trag 56,7 %.

**10 Vergleichsbeispiel 1**

Das Anfahren des Polymerisationsreaktors wurde analog Beispiel 1, jedoch mit einer nicht erfindungsgemäßen Mischung 96,9 Gew.-% Tetrahydrofuran und 3,1 Gew.-% Essigsäureanhydrid angefahren. Wäh-  
15 rend des Befüllens stieg die Temperatur von 34°C auf 56°C an. Die Anordnung wurde dann wie in Beispiel 1 kontinuierlich betrieben. Nach 11 Tagen betrug der Polymeranteil im Reaktoraustrag 54,7 % (mittlere Molmasse 2025 Dalton, Polydispersität 2,2) und der Um-  
satz an Essigsäureanhydrid 93,2 %.

**20****25****30****35****40****45**

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Mono- oder Diestern des Poly-  
5 trahydrofuran oder der Tetrahydrofuran-Copolymere durch Po-  
lymerisation von Tetrahydrofuran in Gegenwart mindestens ei-  
nes Telogens und/oder eines Comonomers an einem sauren Kata-  
lysatör, wobei das Anfahren des Polymerisationsreaktors mit  
10 einem Gemisch aus Polytetrahydrofuran, den Mono- oder Die-  
stern des Polytetrahydrofuran und/oder der Tetrahydrofuran-  
Copolymere, Tetrahydrofuran, gegebenenfalls Comonomer und  
mindestens einer Carbonsäure und/oder eines Carbonsäureanhy-  
drids erfolgt.
- 15 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die  
zum Anfahren verwendeten Mono- oder Diester des Polytetrahy-  
drofuran oder der Tetrahydrofuran-Copolymere oder das Poly-  
tetrahydrofuran ein mittleres Molekulargewicht  $M_n$  von 650 bis  
4000 aufweisen.
- 20 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet,  
dass die Konzentration des zum Anfahren verwendeten Polymers  
20 bis 80 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des zum Anfah-  
ren verwendeten Gemischs beträgt.
- 25 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekenn-  
zeichnet, dass das zum Anfahren verwendete Gemisch 7 bis 80  
Gew.-% Tetrahydrofuran oder der Gesamtmenge aus Tetrahydrofu-  
ran und Comonomer, bezogen auf die Gesamtmenge des zum Anfah-  
ren verwendeten Gemischs, enthält.
- 30 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekenn-  
zeichnet, dass 0,5 bis 10 Gew.-% Carbonsäureanhydrid bezogen  
auf die Gesamtmenge des zum Anfahren verwendeten Gemischs,  
zum Anfahren eingesetzt wird.
- 35 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekenn-  
zeichnet das Acetanhydrid verwendet wird.
- 40 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekenn-  
zeichnet, dass zusätzlich zum Carbonsäureanhydrid bis zu  
3 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des zum Anfahren ver-  
wendeten Gemischs, Carbonsäure verwendet wird.

**2**

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass dem zum Anfahren des Polymerisationsreaktors verwendeten Gemisch ein inertes Lösungsmittel zugesetzt wird.

**5**

**10**

**15**

**20**

**25**

**30**

**35**

**40**

**45**

Verfahren zur Herstellung von Mono- und Diestern des Polytetrahydrofuran und der Tetrahydrofuran-Copolymere

**5 Zusammenfassung**

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Mono- oder Diestern des Polytetrahydrofuran oder der Tetrahydrofuran-Copolymere durch Polymerisation von Tetrahydrofuran in Gegenwart mindestens eines Telogens und/oder Comonomers an einem sauren Katalysator, bei dem das Anfahren des Polymerisationsreaktors mit einem Gemisch aus Polytetrahydrofuran, den Mono- oder Diestern des Polytetrahydrofuran und/oder der THF-Copolymere, Tetrahydrofuran, gegebenenfalls Comonomer und 15 mindestens einer Carbonsäure und/oder eines Carbonsäureanhydrids erfolgt.

**20**

**25**

**30**

**35**

**40**

**45**

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

I, Charles Edward SITCH BA,

Acting Managing Director of RWS Group Ltd UK Translation Division, of Europa House, Marsham Way, Gerrards Cross, Buckinghamshire, England declare;

1. That I am a citizen of the United Kingdom of Great Britain and Northern Ireland.
2. That the translator responsible for the attached translation is well acquainted with the German and English languages.
3. That the attached is, to the best of RWS Group Ltd knowledge and belief, a true translation into the English language of the specification in German filed with the application for a patent in the U.S.A. on  
under the number
4. That I believe that all statements made herein of my own knowledge are true and that all statements made on information and belief are true; and further that these statements were made with the knowledge that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment, or both, under Section 1001 of Title 18 of the United States Code and that such willful false statements may jeopardize the validity of the patent application in the United States of America or any patent issuing thereon.



---

For and on behalf of RWS Group Ltd

The 28th day of September 2006

Preparation of mono- and diesters of polytetrahydrofuran and of tetrahydrofuran copolymers

- 5 The present invention relates to a process for preparing mono- and diesters of polytetrahydrofuran or of tetrahydrofuran copolymers, which is notable for the use of a mixture of polymer, tetrahydrofuran, comonomer and carboxylic acid and/or carboxylic anhydride to start up the polymerization reactor.
- 10 Polytetrahydrofuran (referred to hereinbelow as PTHF), also known as polyoxybutylene glycol, is a versatile intermediate in the plastics and synthetic fibers industry and its uses include use as a diol component in the preparation of polyurethane
- 15 elastomers, polyester elastomers and polyamide elastomers. In addition, like some of its derivatives, it is a valuable assistant in many applications, for example as a dispersant or when deinking waste paper.
- 20 PTHF is customarily prepared industrially by polymerizing tetrahydrofuran (referred to hereinbelow as THF) over suitable catalysts in the presence of reagents whose addition allows the chain length of the polymer chains to be controlled and thus the average molecular weight to be set (chain termination reagents or
- 25 telogens). The control is effected by the selection of the type and amount of the telogen. The choice of suitable telogens additionally allows functional groups to be introduced at one end or both ends of the polymer chain.
- 30 For example, the use of carboxylic acids or carboxylic anhydrides as telogens allows the mono- or diesters of PTHF to be prepared. PTHF is not formed itself until subsequent hydrolysis or transesterification. This process is therefore referred to as the two-stage PTHF process.
- 35 Other telogens do not only function as chain termination reagents, but are also incorporated into the growing polymer chain of PTHF. They do not only have the function of a telogen, but are also simultaneously a comonomer, and may therefore
- 40 equally well be referred to as telogens or comonomers. Examples of such comonomers include telogens having two hydroxyl groups, such as the diols (dialcohols). Examples of these include ethylene glycol, propylene glycol, butylene glycol, 1,3-propanediol, 1,4-butanediol, 2-butyne-1,4-diol,
- 45 1,6-hexanediol or low molecular weight PTHF. Further suitable comonomers include cyclic ethers such as 1,2-alkylene oxides, e.g. ethylene oxide or propylene oxide, 2-methyltetrahydrofuran

or 3-methyltetrahydrofuran. With the exception of water, 1,4-butanediol and low molecular weight PTHF, the use of such comonomers leads to the production of tetrahydrofuran copolymers, referred to hereinbelow as THF copolymers, and thus makes it 5 possible to chemically modify PTHF.

On the industrial scale, the abovementioned two-stage processes are generally carried out, in which THF, for example in the presence of fluorosulfonic acid, is initially polymerized to 10 polytetrahydrofuran esters and subsequently hydrolyzed to PTHF. Customarily, this form of THF polymerization achieves higher THF conversions than one-stage processes. A particularly advantageous process is THF polymerization in the presence of carboxylic anhydrides or carboxylic anhydride/carboxylic acid mixtures, for 15 example acetic anhydride or acetic anhydride/acetic acid mixtures, in the presence of acidic catalysts to give PTHF acetates and the subsequent transesterification of the PTHF acetates, for example with methanol to give PTHF and methyl acetate.

20 The preparation of PTHF esters preferred in this application by THF polymerization in the presence of carboxylic anhydrides and/or carboxylic anhydride/carboxylic acid mixtures or the preparation of THF copolymers by THF polymerization in the 25 presence of carboxylic anhydrides and/or carboxylic anhydride/carboxylic acid mixtures and cyclic ethers as comonomers over solid acidic catalysts is therefore known per se.

DE-A 44 33 606 describes, inter alia, the preparation of PTHF and 30 PTHF diesters by polymerizing THF over a heterogeneous catalyst in the presence of a C<sub>1</sub>- to C<sub>10</sub>-monocarboxylic acid or of a carboxylic anhydride of a C<sub>2</sub>- to C<sub>20</sub>-monocarboxylic acid over a tungsten- and molybdenum-containing supported catalyst. After 35 charging the polymerization reactor with catalyst, THF and the particular telogen are added and reacted until the desired conversion of THF has been achieved.

DE-A 12 26 560 states that to prepare PTHF diesters, THF, acetic anhydride and montmorillonite as the catalyst are mixed in a 40 polymerization vessel and then the polymerization is started up.

The processes mentioned indicate that the polymerization reactor and hence the polymerization reaction is generally started up using a mixture of THF and telogen. This may be the first startup 45 of a reactor, or else a restart, for example after a plant shutdown for the purposes of maintenance. In the case of a continuously operated reactor, the startup procedure is complete

when the customary in-process liquid fill level of the reactor has been reached, and when temperature, pressure and composition of the reactor contents without feed of starting materials no longer change significantly as a function of time.

5

For industrial scale plants, startup using THF and telogen is a high safety risk. The reaction enthalpy per mole of reacted THF is approx. -20 kJ. At a THF conversion of 40% this results in adiabatic heating of about 60 K. The heat energy released may 10 only be safely removed at high technical cost and inconvenience.

It is an object of the present invention to provide a novel process for preparing mono- or diesters of polytetrahydrofuran or of THF copolymers in the presence of acidic catalysts, which 15 allows the polymerization reactor to be started up safely .

We have found that this object is achieved by a process for preparing mono- or diesters of polytetrahydrofuran or of tetrahydrofuran copolymers by polymerizing tetrahydrofuran in the 20 presence of at least one telogen and/or of a comonomer over an acidic catalyst, wherein the polymerization reactor is started up using a mixture of polytetrahydrofuran, the mono- or diesters of polytetrahydrofuran and/or the tetrahydrofuran copolymers, tetrahydrofuran, any comonomer and at least one carboxylic acid 25 and/or one carboxylic anhydride.

It has now been found that, surprisingly, when compared with the above-described startup method using tetrahydrofuran and acetic acid and/or acetic anhydride, the process according to the 30 invention achieves an increase in the THF conversion of up to 5.5% and an increase in the acetic anhydride conversion by up to 2.0%.

According to the invention, the polymerization reactor is started 35 up using a mixture which, in addition to tetrahydrofuran, carboxylic acid and/or carboxylic anhydride and, in the case of preparation of copolymers, comonomer already contains polymer. This polymer is preferably the mono- or diester of PTHF or of THF copolymer to be prepared by the preparative process according to 40 the invention, i.e. the polymer desired as the product of polymerization. However, it is also possible to use polytetrahydrofuran.

The PTHF or the mono- or diester of PTHF or of THF copolymer used for the process according to the invention for starting up the reactor should have an average molecular weight  $M_n$  of from 650 to 4000.

5

In this application, the term "average molecular weight" or "average molar mass" refers to the number average  $M_n$  of the molecular weight of the polymer which is determined by wet-chemical OH number determination.

10

The hydroxyl number is that amount of potassium hydroxide in mg which is equivalent to the amount of acetic acid bonded in the acetylation of 1 g of substance. The hydroxyl number is determined by the esterification of the hydroxyl groups present with an excess of acetic anhydride. After the reaction, the excess acetic anhydride is hydrolyzed with water and back-titrated as acetic acid using sodium hydroxide solution.

The concentration of the polymer used for startup (PTHF, mono- or diester of PTHF or of THF copolymer) in the mixture used for startup is from 20 to 80% by weight, based on the total amount of the mixture of polymer, telogen and/or comonomer and THF used for startup, preferably from 30 to 65% by weight.

25 The mixture used for starting up the polymerization reactor has a tetrahydrofuran content of from 7 to 80% by weight or, when preparing THF copolymers, the total amount of tetrahydrofuran and comonomer is from 7 to 80% by weight, based on the total amount of the mixture of polymer, telogen, THF and comonomer used for 30 startup, preferably from 29 to 69% by weight, based on the total amount of the mixture used for startup.

Since the telogen leads to chain termination, the amount of telogen added can be used to control the molecular weight of the 35 polymer to be prepared.

Useful telogens in the preparation of mono- and diesters of PTHF or of THF copolymers include carboxylic anhydrides and/or carboxylic acids.

40

Preference is given to using organic carboxylic acids or their anhydrides. These include aliphatic and aromatic poly- and/or monocarboxylic acids which contain from 2 to 12, preferably from 2 to 8, carbon atoms, and preferred examples of aliphatic 45 carboxylic acids are acetic acid, acrylic acid, lactic acid, propionic acid, valeric acid, caproic acid, caprylic acid and pelargonic acid, of which acetic acid is preferred. Examples of

aromatic carboxylic acids include phthalic acid and naphthalene carboxylic acid. Examples of anhydrides of aliphatic polycarboxylic acids include acrylic anhydride, succinic anhydride and maleic anhydride. Preference is given in particular 5 to acetic anhydride.

- For the process according to the invention, the carboxylic anhydride used as telogen is used in an amount of from 0.5 to 10% by weight, preferably from 0.5 to 5% by weight, based on the 10 total amount of the mixture of polymer, THF and any comonomer and telogen used for startup. The telogen is added to the polymerization optionally together with the comonomer, advantageously dissolved in THF.
- 15 When a carboxylic acid is used as a telogen in addition to the carboxylic anhydride, its concentration is up to 3% by weight, preferably from 0.1 to 1% by weight, based on the total amount of polymer, THF, comonomer and telogen used for startup.
- 20 Depending on the telogen content of the polymerization mixture, the process according to the invention can be used in a targeted manner to prepare mono- and diesters of PTHF and of THF copolymers having average molecular weights of from 250 to 10 000 dalton, and the process according to the invention is 25 preferably used to prepare the particular PTHF esters or esters of the THF copolymers having average molecular weights of from 500 to 5000 dalton, more preferably from 650 to 4000 dalton.

The mono- and diesters of the THF copolymers can be prepared by 30 the additional use of cyclic ethers as comonomers which can be polymerized with ring opening, preferably three-, four- and five-membered rings, such as 1,2-alkylene oxides, e.g. ethylene oxide or propylene oxide, oxetane, substituted oxetanes, such as 3,3-dimethyloxetane, the THF derivatives 2-methyltetrahydrofuran 35 or 3-methyltetrahydrofuran, and particular preference is given to 2-methyltetrahydrofuran or 3-methyltetrahydrofuran.

In the process according to the invention, the polymerization reactor may be started up using a solvent-containing or 40 solvent-free mixture of PTHF, mono- or diester of PTHF or the THF copolymer, THF, comonomer and also carboxylic acid and/or carboxylic anhydride. The solvent has to be inert under the reaction conditions. Examples of such solvents include linear or branched C<sub>5</sub>- to C<sub>12</sub>-alkanes, for example n-hexane, n-heptane, 45 n-octane, cyclohexane, halogenated hydrocarbons, for example

dichloromethane, or aromatic hydrocarbons such as toluene, xylene, ethylbenzene.

Preference is given to carrying out the process according to the 5 invention without solvent.

The selection of the acid catalyst used for the polymerization is not critical per se for the process according to the invention.

The process according to the invention may be performed using all 10 acidic, preferably heterogeneous catalysts suitable for the polymerization of THF. Examples include catalysts based on bleaching earths, as described, for example, in DE-A 1 226 560. Bleaching earths, especially activated montmorillonite, may be used as shaped bodies in a fixed bed or in suspension.

15

Catalysts based on mixed metal oxides for the polymerization of THF are also known. For instance, JP-A 04-306 228 describes the polymerization of THF in the presence of a carboxylic anhydride over a mixed metal oxide consisting of metal oxides of the 20 formula  $M_xO_y$  where x and y are integers in the range 1-3. Examples mentioned are  $Al_2O_3-SiO_2$ ,  $SiO_2-TiO_2$ ,  $SiO_2-ZrO_2$  and  $TiO_2-ZrO_2$ .

US 5,208,385 discloses catalysts based on amorphous silicon/aluminum mixed oxides. Mixed oxides based on  $SnO_2/SiO_2$ , 25  $Ga_2O_3/SiO_2$ ,  $Fe_2O_3/SiO_2$ ,  $In_2O_3/SiO_2$ ,  $Ta_2O_5/SiO_2$  and  $HfO_2/SiO_2$  are also known. The abovementioned catalysts are preferably prepared by coprecipitation/sol gel methods. DE-A 44 33 606 discloses supported catalysts comprising tungsten oxide or molybdenum oxide applied, for example, to  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $HfO_2$ ,  $Y_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ , 30  $SnO_2$ ,  $SiO_2$  or  $ZnO$ .  $ZrO_2/SiO_2$  catalysts are also recommended, in which the support has an alkali metal concentration of < 5000 ppm.

Catalysts based on acidic ion exchangers for the polymerization 35 of THF, in particular alpha-fluorosulfonic acid-containing polymers (for example Nafion®), in the presence of acetic anhydride are described in US 4,120,903. Further suitable catalysts for THF polymerization comprise a metal and perfluoroalkylsulfonic acid anions.

40

In addition, known polymerization catalysts also include further optionally activated clay minerals, disclosed, for example, in WO 94/05719, WO 96/23833, WO 98/51729, WO 99/12992 and DE-A 195 134 93. Zeolites are also suitable as catalysts and are 45 described, for example, in DE-A 43 16 138.

Finally, sulfated zirconium oxides, sulfated aluminum oxides,

supported heteropolyacids and supported ammonium bifluoride ( $\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$  or antimony pentafluoride) are known as suitable polymerization catalysts. Preference is given to carrying out the process according to the invention using activated bleaching 5 earths.

An example of a useful pretreatment of the catalyst is drying with gases, e.g. air or nitrogen, heated to from 80 to 200°C, preferably to from 100 to 150°C.

10

However, it has been recognized within the scope of the invention that the pretreatment of the catalysts may be dispensed with when the proportion of acetic anhydride in the mixture which is used for startup is increased. The reference point used may be the 15 water content of the catalyst. In the estimation, it should be assumed that one mole of water physically bound to the catalyst (drying loss at 150°C) means an excess requirement of from 1 to 1.5 mol of acetic anhydride.

- 20 For industrial scale fixed bed reactors with their large holdup of catalyst, the dispensation with the drying of the catalyst means an enormous time advantage when a catalyst change is carried out. This increases the availability of the plants and thus reduces the production costs. In processes employing 25 suspended catalysts, for example stirred or fluidized bed reactors, the costly and inconvenient pretreatment of the catalyst in a separate plant and also the storage under dry inert gases become unnecessary.
- 30 The polymerization is generally carried out at temperatures of from 0 to 80°C, preferably from 25°C to the boiling temperature of THF. The pressure employed is generally not critical for the result of the polymerization, which is why operation is generally effected under atmospheric pressure or under the autogenous 35 pressure of the polymerization system. Exceptions include copolymerizations of THF using the volatile 1,2-alkylene oxides, which are advantageously performed under pressure. Typically, the pressure is from 0.1 to 20 bar, preferably from 0.5 to 2 bar.
- 40 To avoid the formation of ether peroxides, the polymerization is advantageously performed under an inert gas atmosphere. Examples of useful inert gases include nitrogen, carbon dioxide or the noble gases, and preference is given to using nitrogen.

- 45 In continuous operation, the reaction may be performed in a suspension or fixed bed method in conventional reactors or reactor arrangements suitable for continuous processes, in the

case of the suspension method, for example, in loop reactors, tubular reactors or fluidized bed reactors, and, in the case of the fixed bed method, in tubular reactors with or without product recycling, and preference is given to the fixed bed method.

5

In the fixed bed method, the catalyst used according to the invention is introduced into the reactor before charging the reactor with the mixture used for startup. However, it is also possible to first initially charge the mixture used for startup 10 or a solvent and to add the catalyst in solid or suspended form.

In the preferred fixed bed method, the polymerization reactor may be operated in the liquid phase method, i.e. the reaction mixture is conducted from bottom to top, or in the trickle method, i.e. 15 the reaction mixture is conducted through the reactor from top to bottom. The reactant mixture (feed) of THF and telogen and/or comonomer is fed continuously to the polymerization reactor, at a catalyst hourly space velocity of from 0.01 to 2.0 kg of THF/(1 [sic] of catalyst\*h), preferably from 0.02 to 1.0 kg of THF/(1 20 [sic] of catalyst\*h) and more preferably from 0.04 to 0.5 kg of THF/(1 [sic] of catalyst\*h).

The polymerization reactor may also be operated in straight pass, i.e. without product recycling, or in circulation, i.e. a portion 25 of the polymerization mixture leaving the reactor is conducted in a circuit. In the circulation method, the ratio of circulation to feed is less than or equal to 100 : 1, preferably less than 80 : 1 and more preferably less than 60 : 1.

30 After completion of the startup procedure, i.e. when temperature, pressure and composition of the reactor contents no longer change significantly as a function of time, the concentration of the carboxylic anhydride used as a telogen in the reactant mixture (feed) fed to the polymerization reactor is between 0.03 and 35 30 mol%, preferably from 0.05 to 20 mol%, more preferably from 0.1 to 10 mol%, based on the THF used.

When a carboxylic acid is used in addition, the molar ratio in the feed of the proceeding polymerization is typically from 40 1 : 20 to 1 : 20 000, based on carboxylic anhydride used.

When comonomers are additionally used, the molar ratio in the feed of the proceeding polymerization is customarily from 0.1 to 50 mol%, preferably from 0.5 to 40 mol%, more preferably from 1 45 to 30 mol%, based on THF used.

When the polymerization has been carried out in a suspension method, it is necessary for the workup of the polymerization effluent to remove the predominant portion of the polymerization catalyst from the polymerization mixture, for example by 5 filtration, decantation or centrifugation, and to feed the polymerization effluent obtained to the further workup. In the preferred fixed bed method, the polymerization effluent is directly worked up further.

10 The particularly preferred PTHF acetates or THF copolymer acetates may be worked up by methods known per se. For example, after distillative removal of unconverted THF and any acetic anhydride, acetic acid and comonomer, the PTHF acetate or THF copolymer acetate obtained is transesterified under base 15 catalysis with methanol to give PTHF or THF copolymer and methyl acetate.

If desired, low molecular weight PTHF and/or tetrahydrofuran copolymer of an average molecular weight of from 200 to 20 700 dalton may subsequently be removed distillatively. The distillation residue remaining is PTHF or THF copolymer having average molecular weights of from 650 to 10 000 dalton.

After use in a batchwise or continuously operated PTHF process, 25 the catalysts may be regenerated, for example by thermal treatment, as described in EP-A-0 535 515, and/or by washing the catalyst with aqueous and/or organic solvents.

The mono- and diacetates of PTHF and of THF copolymers obtained 30 can be converted to polytetrahydrofuran by processes known per se, for example those described in US 4,460,796.

#### Examples

35 The invention is illustrated hereinbelow by examples.

#### Catalyst A

350 g of an acid-activated bentonite (bleaching earth K10, 40 Südchemie) were intensively kneaded with 260 ml of water in a laboratory kneader for 26 min, subsequently extruded to extrudates of diameter 2.5 mm and average length 10 mm, dried and calcined at 350°C. The pore radius distribution (Hg porosimetry) of this catalyst is bimodal with maxima in the region of 60 Å and 45 1000 Å pore radius, and the porosity in the pore radius range of 200 Å [sic] - 3000 Å [sic] is 0.15 cm<sup>3</sup>/g.

## Example 1

In a reactor of volume 400 ml, 170 g of the acidic catalyst A (similar to catalyst 1 from example B of DE 101 30 782) were 5 dried at 150°C for 24 h. After cooling to 34°C, a mixture consisting of 60% by weight of polytetrahydrofuran diacetate of average molar mass 1950 dalton, 37% by weight of THF and 3% of acetic anhydride was introduced into the reactor from below. After 5 minutes, the catalyst bed what [sic] completely wetted; 10 during the charging procedure, the temperature in the catalyst bed rose from 34°C to 42°C. A circulation pump was used to achieve a liquid circulation through the catalyst bed of 1 l/h. After stabilizing the reaction temperature to 40°C, a mixture of 96.9% by weight of THF and 3.1% by weight of acetic anhydride was added 15 to the circulated liquid stream at a rate of 11.5 g/h. The analysis of the reactor effluent after operation for 13 days showed a polymer content of 57.7% having an average molar mass of 2002 dalton and a polydispersity of 2.4. The conversion of acetic anhydride was 95%.

20

## Example 2

The polymerization reactor was started up in a similar manner to example 1, except using a mixture of 61.5% by weight of 25 polytetrahydrofuran diacetate of average molar mass 2022 dalton, 37.5% by weight of tetrahydrofuran and 1% by weight of acetic anhydride. During the charging, the temperature rose from 34°C to 42°C. The arrangement was then continuously operated as in example 1. After 13 days, the polymer content in the reactor 30 effluent was 57.7% (average molar mass 2025 dalton) and the conversion of acetic anhydride was 94.7%.

## Example 3

35 In the apparatus described in example 1, the catalyst was not dried after introduction. In a separate experiment, it was determined that the catalyst used still contained 1.5% of water, determined as the drying loss at 150°C. The fixed catalyst bed was started up using a mixture of 59.5% by weight of 40 polytetrahydrofuran diacetate of average molar mass 1784 dalton, 36.5% by weight of tetrahydrofuran and 4% by weight of acetic anhydride. During the charging, the temperature rose from 35°C to 40°C. The arrangement was then continuously operated as in example 1. After 15 days, the polymer content in the reactor 45 effluent was 56.7%.

11

## Comparative example 1

The polymerization reactor was started up in a similar manner to example 1, except using a noninventive mixture of 96.9% by weight 5 of tetrahydrofuran and 3.1% by weight of acetic anhydride. During the charging, the temperature rose from 34°C to 56°C. The arrangement was then continuously operated as in example 1. After 11 days, the polymer content in the reactor effluent was 54.7% (average molar mass 2025 dalton, polydispersity 2.2) and the 10 conversion of acetic anhydride was 93.2%.

15

20

25

30

35

40

45

We claim:

1. A process for preparing mono- or diesters of  
5 polytetrahydrofuran or of tetrahydrofuran copolymers by  
polymerizing tetrahydrofuran in the presence of at least one  
telogen and/or of a comonomer over an acidic catalyst,  
wherein the polymerization reactor is started up using a  
mixture of polytetrahydrofuran, the mono- or diesters of  
10 polytetrahydrofuran and/or of the tetrahydrofuran copolymers,  
tetrahydrofuran, any comonomer and at least one carboxylic  
acid and/or one carboxylic anhydride.
2. A process as claimed in claim 1, wherein the mono- or  
15 diesters of polytetrahydrofuran or of the tetrahydrofuran  
copolymers or the polytetrahydrofuran used for startup have  
an average molecular weight  $M_n$  of from 650 to 4000.
3. A process as claimed in claim 1 or 2, wherein the  
20 concentration of the polymer used for startup is from 20 to  
80% by weight, based on the total amount of the mixture used  
for startup.
4. A process as claimed in any of claims 1 to 3, wherein the  
25 mixture used for startup comprises from 7 to 80% by weight of  
tetrahydrofuran or the total amount of tetrahydrofuran and  
comonomer, based on the total amount of the mixture used for  
startup.
- 30 5. A process as claimed in any of claims 1 to 4, wherein from  
0.5 to 10% by weight of carboxylic anhydride are used for  
startup, based on the entire amount of the mixture used for  
startup.
- 35 6. A process as claimed in any of claims 1 to 5, wherein acetic  
anhydride is used.
7. A process as claimed in any of claims 1 to 6, wherein, in  
40 addition to the carboxylic anhydride, up to 3% by weight,  
based on the total amount of the mixture used for startup, of  
carboxylic acid are used.
- 45 8. A process as claimed in any of claims 1 to 7, wherein an  
inert solvent is added to the mixture used for starting up  
the polymerization reactor.

Preparation of mono- and diesters of polytetrahydrofuran and of tetrahydrofuran copolymers

5 Abstract

The present invention provides a process for preparing mono- or diesters of polytetrahydrofuran or of tetrahydrofuran copolymers by polymerizing tetrahydrofuran in the presence of at least one telogen and/or of a comonomer over an acidic catalyst, wherein the polymerization reactor is started up using a mixture of polytetrahydrofuran, the mono- or diesters of polytetrahydrofuran and/or of the THF copolymers, tetrahydrofuran, any comonomer and at least one carboxylic acid and/or one carboxylic anhydride.

15

20

25

30

35

40

45